

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-136075

(43)Date of publication of application : 17.05.1994

(51)Int.Cl.

C08F299/02
B32B 15/08
C08G 18/63
C08J 5/18
C08K 5/01
C08K 5/09
C08K 5/29
C08K 5/3415
C08L 67/06
C08L 71/12
C08L 71/12
C08L101/00

(21)Application number : 04-290233

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1992

(72)Inventor : KATAYOSE TERUO
ISHII YOSHIYUKI

(54) CURING RESIN COMPOSITION AND CURING COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new curing resin composition having excellent dielectric properties inherent in polyphenylene ether, giving high chemical and heat resistance of cured products therefrom, and to provide a curing composite material comprising the curing resin composition and a base material.

CONSTITUTION: The curing resin composition comprising (A) a reaction product of a polyphenylene ether and an unsaturated carboxylic acid (anhydride) and (B) at least one compound selected from diallyl phthalate, divinylbenzene, polyfunctional (meth) acryloyl compounds, polyfunctional maleimides, polyfunctional cyanic esters, polyfunctional isocyanates and unsaturated polyesters and/or prepolymer(s) thereof. The other objective composite material can be obtained by impregnating a base material with the above resin composition. The composite material is laminated, heated and cured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3178917

[Date of registration] 13.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136075

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
B 3 2 B 15/08				
C 0 8 G 18/63	N E P	8620-4 J		
C 0 8 J 5/18	C E Z	9267-4 F		
C 0 8 K 5/01		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-290233

(22)出願日 平成 4 年(1992)10月28日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72)発明者 片 寄 照 雄

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 石 井 義 行

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および硬化性複合材料

(57)【要約】

【目的】 ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を有し、硬化後に優れた耐薬品性と耐熱性を示す新規な硬化性樹脂組成物、および該硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。

【構成】 (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、および、(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアン酸エステル、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステルからなる化合物群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物および／またはそのプレポリマーからなる硬化性樹脂組成物を得る。硬化性樹脂組成物を基材に含浸させて複合材料を得る。複合材料は積層し、加熱・硬化させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、および

(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアン酸エステル、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステルからなる化合物群から選ばれた少なくとも1つの化合物および／またはそのブレポリマーからなる硬化性樹脂組成物であって、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物からなるフィルム。

【請求項3】 請求項1記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化樹脂組成物。

【請求項4】 請求項3記載の硬化樹脂組成物からなるフィルム。

【請求項5】 (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアン酸エステル、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステルからなる化合物群から選ばれた少なくとも1つの化合物および／またはそのブレポリマー、および(c) 基材からなる硬化性複合材料であって、(a)成分と(b)成分の和を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部であり、かつ(a)、(b)、(c)成分の和100重量部を基準として(a)+(b)成分が95～10重量部、(c)成分が5～90重量部であることを特徴とする硬化性複合材料。

【請求項6】 請求項5記載の硬化性複合材料を硬化して得られる硬化複合材料。

【請求項7】 請求項6記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬化性樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。さらに本発明は、該樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、および硬化体と金属箔からなる積層体に関する。本発明の樹脂組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、難燃性を示し、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指

2

向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域における誘電特性が悪いという欠点を持っている。

【0003】この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび、銅張り積層板への応用が試みられている。ポリフェニレンエーテルを利用する方法の一つは、硬化性のポリマーやモノマーを配合して用いる方法である。硬化性のポリマーやモノマーと組み合わせることによってポリフェニレンエーテルの耐薬品性を改善し、かつポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を生かした材料を得ることができる。硬化性のポリマーやモノマーとしては、エポキシ樹脂(特開昭58-69046号公報など)、1,2-ポリブタジエン(特開昭59-193929号公報など)、多官能性マレイミド(特開昭56-133355号公報など)、多官能性シアン酸エステル(特開昭56-141349号公報など)、多官能性アクリロイルまたはメタクリロイル化合物(特開昭57-149317号公報など)、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート(特開昭61-218652号公報など)、イソシアネート化合物等、数多くの例が知られている。

【0004】しかしながらポリフェニレンエーテルは、本来耐薬品性をまったく持たないため、例え硬化性のポリマーやモノマーを併用してもその改善には自ずと限界があり、充分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を保持し、かつ硬化後において優れた耐薬品性と耐熱性を示す新規な硬化性樹脂組成物、および硬化樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的に沿った新規な樹脂組成物を見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

1. (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、および、(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアン酸エステル、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステルからなる化合物群から選ばれた少なくとも1つの化合物および／またはそのブレポリマーからなる硬化性樹脂組成物であって、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として(a)成

分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部であることを特徴とする硬化性樹脂組成物、

2. 上記第1発明の硬化性樹脂組成物からなるフィルム、

3. 上記第1発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化樹脂組成物、

4. 上記第3発明の硬化樹脂組成物からなるフィルム、

5. (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、(b) ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアネート、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステルからなる化合物群から選ばれた少なくとも1つの化合物および/またはそのプレポリマー、および(c) 基材からなる硬化性複合材料であつて、

*て、(a)成分と(b)成分の和を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部であり、かつ(a)、(b)、(c)成分の和100重量部を基準として(a)+(b)成分が95～10重量部、(c)成分が5～90重量部であることを特徴とする硬化性複合材料、

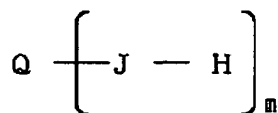
6. 上記第5発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料、

7. 上記第6発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体である。

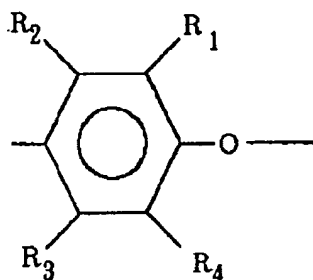
【0007】以下にこの発明を詳しく説明する。本発明において使用されるポリフェニレンエーテルは下記一般式1で表される。

【0008】

【化1】



[式中、mは1～6の整数であり、Jは次式Aで表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり]



..... (A)

(ここに、R₁～R₄は各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を表す。)

Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは1分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能フェノール化合物の残基を表す。]

【0009】一般式AにおけるR₁～R₄の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基等が挙げられる。ハロアルキル基の例としては、プロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられる。ハロゲン原子の

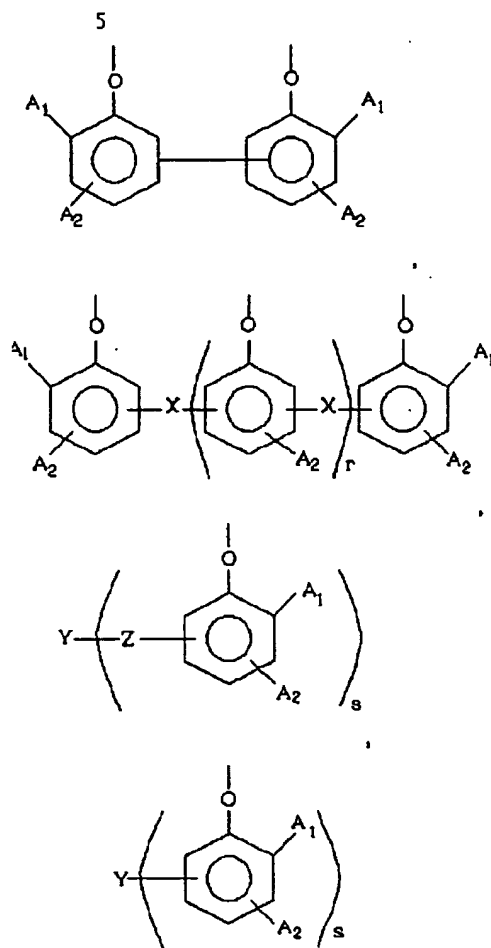
例としては臭素、塩素等が挙げられる。

【0010】化1のQの代表的な例としては、つぎの4種の一般式2で表される化合物群が挙げられる。

【0011】

【化2】

(4)



(式中、A₁、A₂は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、Yは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、Zは酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表しA₂と直接結合した2つのフェニル基、A₂とX、A₂とY、A₂とZの結合位置はすべてフェノール性水素基のオルト位およびパラ位を示し、rは0～4、Sは2～6の整数を表す。)

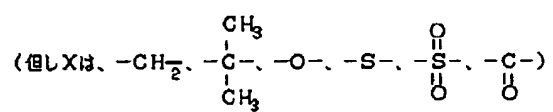
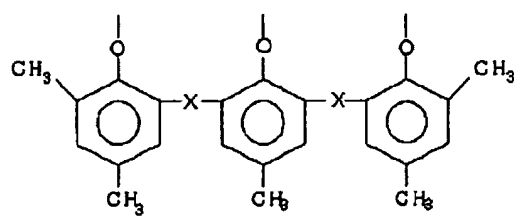
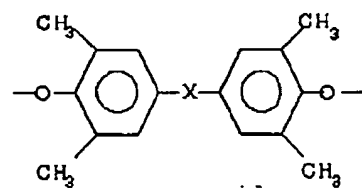
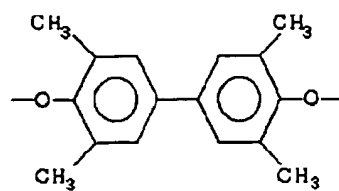
【0012】具体例として、下記化3～化4等が挙げられる。

【0013】

【化3】

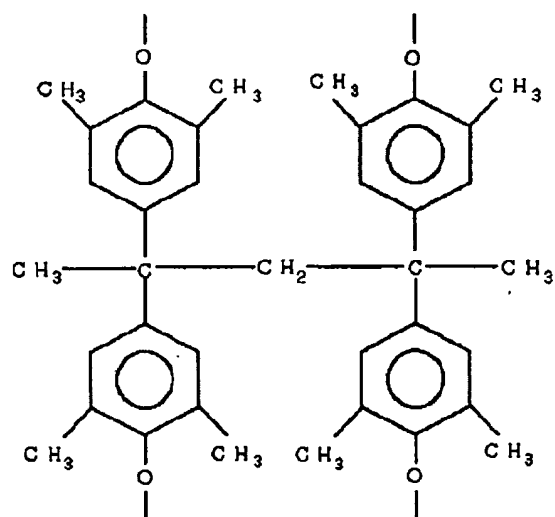
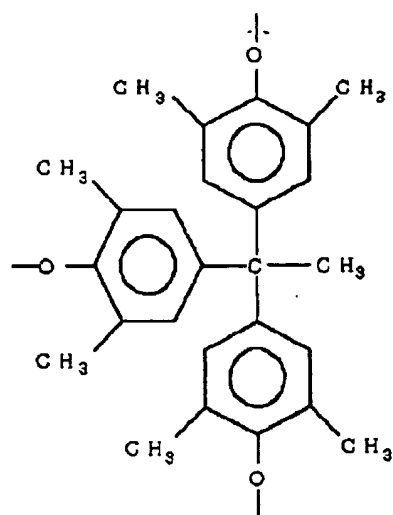
(5)

7



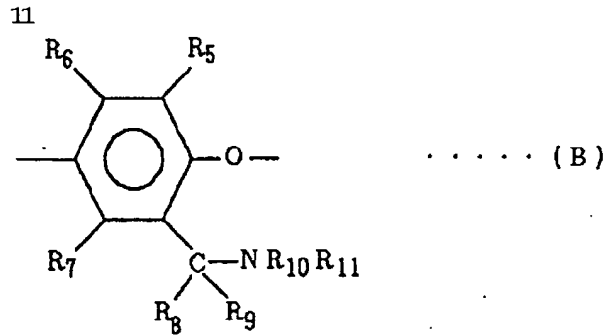
【0014】

【化4】



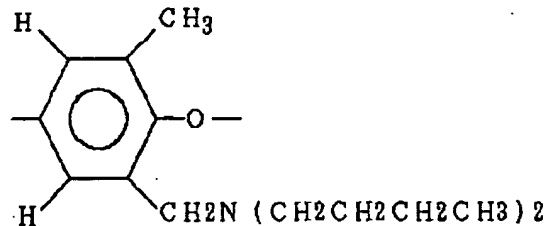
【0015】一般式化1中のJで表されるポリフェニレンエーテル鎖中には、一般式Aで表される単位の外、次の一般式5で表される単位が含まれていてもよい。

【0016】
【化5】



〔式中、 $R_5 \sim R_{11}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、 R_{10} 、 R_{11} が同時に水素である事はない。〕

一般式Bの単位例としては、

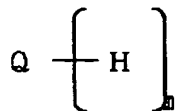


等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられる一般式化1のポリフェニレンエーテルの好ましい例としては、2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のスチレングラフト重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと下記一般式化6で表される多官能フェノール化合物の存在下で重合して得られる多官能性ポリフェニレンエーテル、例えば特開昭63-301222号公報、特開平1-297428号公報に開示されているような一般式AおよびBの単位を含む共重合体等が挙げられる。

【0018】

〔化6〕



【0019】以上述べたポリフェニレンエーテルの分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.1~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。溶融樹脂流れを重視する硬化性樹脂組成物、例えば多層配線板用プリプレグとしては、粘度数の小さい樹脂が好ましい。本発明に用いられる(a)成分は、上記のポリフェニレンエーテル樹脂を不飽和カルボン酸または酸無水物と反応させるこ

とによって製造される。適当な酸および酸無水物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。特に無水マレイン酸、フマル酸が最も良好に使用できる。

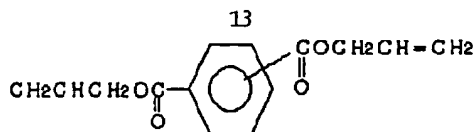
【0020】反応はポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸または酸無水物を100℃~390℃の温度範囲で加熱することによって行われる。この際ラジカル開始剤を共存させてもよい。溶液法と溶融混合法の両方が使用できるが、押出し機等を用いる溶融混合法の方が簡便に行うことができ、本発明の目的に適している。不飽和カルボン酸または酸無水物の割合は、ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対し、0.01~5.0重量部、好ましくは0.1~3.0重量部である。

【0021】本発明の硬化性樹脂組成物の(b)成分としては、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアン酸エステル、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステルからなる化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物および/またはそのプレポリマーが用いられる。

【0022】本発明に用いられるジアリルフタレートおよびジビニルベンゼンとは、それぞれ次の構造式で表される化合物である。

【0023】

〔化7〕

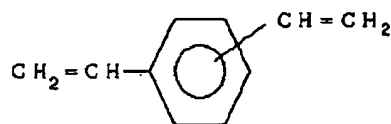


14

*【0024】これらの化合物は、オルト、メタ、パラのいずれの異性体も本発明に用いることができる。本発明に用いられる多官能性アクリロイル化合物および多官能性メタクリロイル化合物とは、次の2つの一般式で表されるものである。

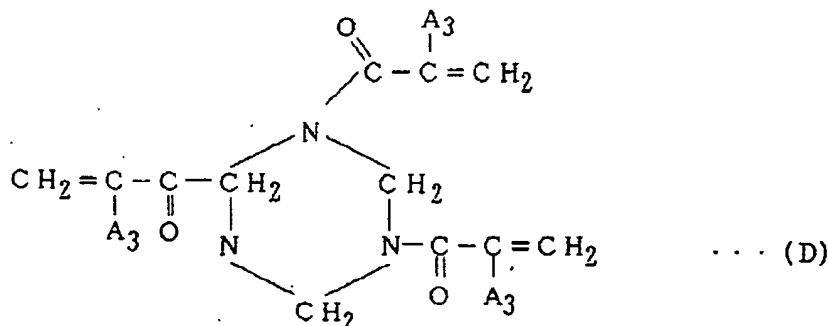
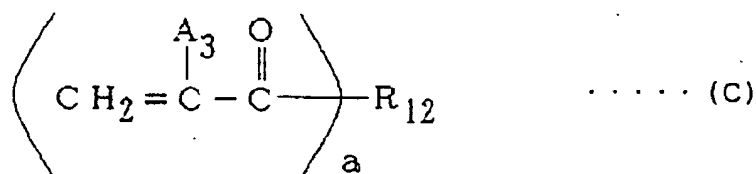
【0025】

【化8】



10

*



【式中、aは2～10の整数であり、A₃は水素またはメチル基を表し、R₁₂は多価ヒドロキシ基含有有機化合物の残基を表す。】

【0026】一般式(C)の多官能性アクリロイルもしくはメタクリロイル化合物におけるR₁₂の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、水素添加ビスフェノールAなどで例示されるアルカンポリオールの残基；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールなどで例示されるポリエーテルポリオールの残基；キシレングリコール、ビスフェノール

40 ルAで代表される複数個のベンゼン環が橋絡部を介して連結された芳香族性ポリオールおよびこれらの芳香族ポリオールのアルキレンオキサイド付加物などで例示される芳香族ポリオール残基；フェノールとホルムアルデヒドとを反応させて得られるベンゼン多核体（通常、10核体以下のものが好適に用いられる）の残基；エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂から導かれる残基；末端に水酸基を2個以上有するポリエステル樹脂から導かれる残基がある。

【0027】具体的な化合物としては、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,

15

4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、1, 1, 1-メチロールエタンジアクリレート、1, 1, 1-トリメチロールエタントリアクリレート、1, 1, 1-トリメチロールプロパンアクリレート、1, 1, 1-トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、1, 4-ヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ビス(アクリロキシシクロヘキサン)プロパン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノールA-ジアクリレート、2, 2-ビス[4-(2-アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシジエチレンオキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4*

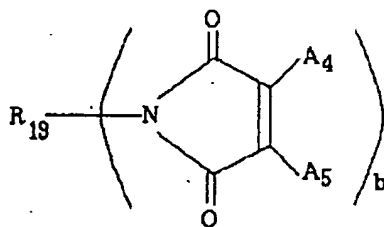
16

*-(アクリロキシポリ(エチレンオキシ)フェニル)]プロパン；フェノール樹脂初期縮合体の多価アクリレート；ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ノボラック系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステルとポリカルボン酸等とアクリル酸とを反応させて得られるエポシアクリレート類；末端に水酸基を2個以上有するポリエステルとアクリル酸とを反応して得られるポリエステルポリアクリレート類；上述したアクリレートがメタクリレート類になったもの；さらにはこれらの化合物の水素原子が例えば2, 2-ジブロモメチル-1, 3-プロパンジオールジメタクリレートのように一部ハロゲンで置換されたもの等が挙げられる。

【0028】一般式(D)の多官能性アクリロイルもしくはメタクリロイル化合物の代表的な例としては、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアクリロイル-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリメタクリロイル-s-トリアジンが挙げられる。本発明に用いられる多官能性マレイミドとは、次の一般式で表されるものである。

【0029】

【化9】



... (E)

【式中、bは2～10の整数であり、A₄、A₅は水素、ハロゲンまたは低級アルキル基を表し、R₁₉は2～10価の芳香族または脂肪族有機基を表す。】

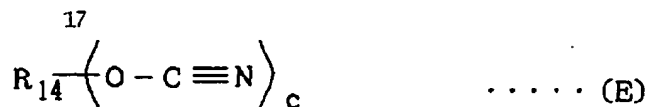
【0030】一般式(E)の多官能性マレイミドは、無水マレイン酸類と分子内にアミノ基を2～10個有するポリアミンとを反応させてマレアミド酸とし、ついでこのマレアミド酸を脱水環化させることにより製造されるものである。好適なアミンとしては、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 4-シクロヘキサジアミン、1, 3-シクロヘキサジアミン、ヘキサヒドロキシリレンジアミン、4, 4-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-

-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-アミノフェニル)メタン、3, 4-ジアミノフェニル-4'-アミノフェニルメタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、s-トリアジン環を持ったメラニン類、アニリンとホルムアルデヒドを反応させて得られるポリアミン(通常、ベンゼン核が10核体以下のものが好適に用いられる)等が挙げられる。

【0031】本発明に用いられる多官能性シアン酸エステルとは、次の一般式で表されるものである。

【0032】

【化10】



【式中、cは、2～10の整数であり、 R_{14} は2～10価の芳香族性有機基を表し、シアノ酸エステル基は有機基 R_{14} の芳香環に直接結合している。】

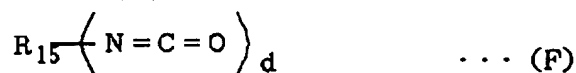
【0033】一般式(E)の多官能シアノ酸エステルの例としては、1, 3-ジシアネートベンゼン、1, 4-ジシアネートベンゼン、1, 3, 5-トリシアネートベンゼン、1, 3-ジシアネートナフタレン、1, 4-ジシアネートナフタレン、1, 6-ジシアネートナフタレン、1, 8-ジシアネートナフタレン、2, 6-ジシアネートナフタレン、2, 7-ジシアネートナフタレン、1, 3, 6-トリシアネートナフタレン、4, 4-ジシアネートビフェニル、ビス(4-シアネートフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジシクロ-4-シアネートフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジプロ

＊モ-4-シアネートフェニル)プロパン、ビス(4-シアネートフェニル)エーテル、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)スルホン、トリス(4-シアネートフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアネートフェニル)ホスフェート、およびフェノール樹脂とハロゲン化シアンとの反応により得られるベンゼン多核体のポリシアネート化合物等が挙げられる。

【0034】本発明に用いられる多官能性イソシアネートとは、下記一般式で表されるものである。

【0035】

【化11】



【式中、dは2～10の整数であり、 R_{15} は2～10価の芳香族または脂肪族性有機基を表す。】

【0036】一般式(F)の多官能性イソシアネートの例としては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、リジンイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等が挙げられる。

【0037】これらの多官能性イソシアネートは、種々のブロック剤を用いて多官能性ブロックイソシアネートに変換して用いることもできる。ブロック剤の例としては、アルコール類、フェノール類、オキシム類、ラクタム、マロン酸エステル、アセト酢酸エステル、アセチルアセトン、アミド類、イミダゾール類、亜硫酸塩等公知

のものが使用できる。

【0038】本発明に用いられる不飽和ポリエステルとは、グリコール類を不飽和多塩基酸および飽和多塩基酸、あるいはこれらの無水物、エステル、酸クロライドと反応させることによって得られるものであり、一般のものが用いられる。グリコール類の代表的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ジブロモノネオペンチルグリコール等が挙げられる。

【0039】不飽和多塩基酸の代表的な例としては、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。飽和多塩基酸の代表的な例としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テット酸、テトラブロモ無水フタル酸等が挙げられる。

【0040】不飽和ポリエステルの詳細については、例えば滝山榮一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」

(日刊工業新聞社、1988)を参照のこと。本発明の硬化性樹脂組成物の(b)成分としては、以上述べた化合物群のうちから1種のみを、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。またこれらの化合物を、後述する公知の触媒、開始剤、硬化剤等の存在下または不存在下で熱、光等により予備反応せしめて得られるプレポリマーも本発明の(b)成分として用いることができる。

【0041】本発明の硬化性樹脂組成物にはこの他スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジルなどの架橋性のモノマー、ポリフェニレンエーテルをはじめとする熱可塑性樹脂、あるいはエポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することが可能である。

【0042】以上の(a)、(b)両成分の配合比は広範囲に変化させることができるが、本発明においては両者の合計100重量部を基準にして、(a)成分を98~40重量部、(b)成分を2~60重量部、より好ましくは(a)成分を95~50重量部、(b)成分を5~50重量%とするのがよい。(b)成分が2重量部未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量部を越えると誘電特性が低下するので好ましくない。

【0043】本発明の硬化性樹脂組成物には、機械的強度を高め、寸法安定性を増大させるために基材を加えることができる。本発明に用いられる基材としては、ローピングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス混成紙などの天然セルロース系布などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0044】本発明の硬化性複合材料における基材の占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5~90重量%、より好ましくは10~80重量%さらに好ましくは20~70重量%である。基材が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

【0045】本発明で用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200 μ m、より好ましくは5~105 μ mの範囲である。上記の(a)、(b)成分

を混合する方法としては、両者を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う熔融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；テトラヒドロフランが単独であるいは二種以上を組み合わせ用いられる。

【0046】本発明の硬化性樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて成形、硬化させてもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成物を加熱熔融し好みの形に成形する加熱熔融法が用いられる。上述したキャスト法と加熱熔融法は単独で行ってもよい。またそれぞれを組み合わせ行ってもよい。例えば、キャスト法で作成された本発明の硬化性樹脂組成物のフィルムを数~数十枚積層し、加熱熔融法、例えばプレス成形機で加熱熔融し、本発明の硬化性樹脂組成物のシートを得ることができる。

【0047】本発明の硬化性複合材料を製造する方法としては、例えば本発明の(a)、(b)成分と必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。含浸は浸漬(ディッピング)、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

【0048】本発明の硬化性複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般のものが使用できる。本発明の硬化性樹脂組成物は後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の反応温度を低くしたり不飽和基の架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。

【0049】本発明の硬化性樹脂組成物に用いられるラジカル開始剤の量は(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%である。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルキシルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベ

ンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサシ、ジクミルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサシ、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用できる。しかし、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化に用いられる開始剤はこれらの例に限定されない。

【0050】この他、多官能性マレイミドの適した硬化剤としてはポリアミンが、多官能性シアン酸エステルに適した触媒としては鉍酸、ルイス酸、炭酸ナトリウムあるいは塩化リチウム等の塩類、トリブチルホスフィン等のリン酸エステル類等が、また多官能性イソシアネートに適した触媒、硬化剤としては、例えば岩田敬治編、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1987)118~123頁中に教示されているようなアミン類、有機金属、多価アルコール等がそれぞれ挙げられる。

【0051】以上の触媒、開始剤、硬化剤等は、(b)成分の種類に応じて適宜選択して用いられる。本発明の樹脂組成物は、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよく、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。また難燃性の一層の向上を図る目的で塩素系、臭素系、リン系の難燃剤や、 Sb 、 O_3 、 Sb_2O_3 、 $NbSbO_3 \cdot 1/4H_2O$ 等の難燃助剤を併用することもできる。基材を含む複合材料では、臭素化ジフェニルエーテルと酸化アンチモンの組み合わせが好ましく用いられる。さらには、他の熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することも可能である。

【0052】本発明の硬化樹脂組成物は、以上に述べた硬化性樹脂硬化物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤、硬化剤の有無やその種類によっても異なるが、 $80 \sim 300^\circ C$ 、より好ましくは $120 \sim 250^\circ C$ の範囲で選ばれる。また時間は、1分~10時間程度、より好ましくは1分~5時間である。

【0053】得られた硬化樹脂組成物は、赤外吸収スペ

クトル法、高分解能固体核磁気共鳴スペクトル法、熱分解ガスクロマトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができる。本発明の硬化複合材料はフィルム状、あるいは少なくとも1種類の金属箔と、少なくとも片面に上述の金属箔を張り合わせた硬化樹脂組成物から構成される積層体として使用されることが可能である。

【0054】本発明の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば該硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

【0055】成形および硬化は、温度 $80 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.1 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ 、時間1分~10時間の範囲、より好ましくは、温度 $120 \sim 250^\circ C$ 、圧力 $1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、時間1分~5時間の範囲で行うことができる。本発明の積層体とは、本発明の硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。

【0056】本発明の積層体を製造する方法としては、例えば本発明の硬化性複合材料と、金属箔を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。

【0057】また本発明の硬化性複合材料と金属板より構成される積層板および、金属箔、硬化複合材料、および金属板より構成される金属張り積層板も製造できる。積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。金属張り積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料を介して金属箔が積層される。この際金属箔は最表層として用いられるが、最表層以外に中間層として用いてもよい。

【0058】上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。金属箔および金属板の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化複合材料と同様の条件で行うことができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

【0060】

【合成例1】30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(ト-ブチルパーオキシ)ヘキサノール〔日本油脂(株)製 パーヘキサ25B〕1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリュウ回転数230rpmの条件で2軸押し出し機により押出した。この反応生成物をAとする。

【0061】

【合成例2】合成例1と同様の方法で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.60のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリュウ回転数230rpmの条件で2軸押し出し機により押出した。この反応生成物をBとする。

【0062】

【実施例1~3】

・硬化性樹脂組成物および硬化樹脂組成物

A、またはBと各種化合物を表1に示した組成でヘンシェルミキサーを用いて混合し、プレス成形機により200℃、2時間の条件で成形、硬化させて厚み約1mmの硬化物を作成した。

【0063】この硬化物は、トリクロロエチレン中で5分間煮沸しても反りおよび外観の変化は、認められず寸法安定性は良好であった。

【0064】

【実施例4~6】

・硬化性樹脂組成物からなるフィルムおよび硬化して得られたフィルム

A、またはBと各種化合物を表1に示した組成でクロロホルムに溶解した。この溶液をテフロンシャーレにキャストし、フィルムを得た。得られたフィルムは約100μmの厚みでありフィルムはべたつき等がなく成膜性に優れていた。

【0065】エアーオープンで乾燥後、得られたフィルムを真空プレス成形機にて積層硬化して厚さ1mmの硬化物を作成した。この硬化物は、トリクロロエチレン中で5分間煮沸しても反りおよび外観の変化は、認められず寸法安定性は良好であった。

【0066】

【比較例1】A、またはBの代わりにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)($\eta_{sp}/c=0.56$)を用いて、表1の組成で実施例1~3と同じ操作を繰り返した。得られた硬化物をトリクロロエチレン中で5分間煮沸したところ、膨潤と反りが認められた。

【0067】

【実施例7~12】

・硬化性複合材料

表2に示した組成で各成分をトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオープン中で乾燥させた。

・積層体

成形後の厚みが約0.8mmになるように上記の硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔を置いてプレス成形機により成形硬化させて積層体を得た。各実施例の硬化条件を表3に示した。圧力はいずれも40kg/cm²とした。

【0068】このようにして得られた積層体の諸物性を以下の方法で測定した。

1. 耐トリクロロエチレン性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、外観の変化を目視により観察した(JIS C 6481に準拠)。

2. 誘電率、誘電正接

1MHzで測定を行った(JIS C 6481に準拠)。

3. ハンダ耐熱性

銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した(JIS C 6481に準拠)。

4. 銅箔引き剥き強さ

積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して垂直なる方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した(JIS C 6481に準拠)。

【0069】

【比較例2~3】実施例7および10において、A、またはBの代わりに $\eta_{sp}/c=0.56$ のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を用いて同様の操作を行い、積層体を作製した。この積層体の耐トリクロロエチレン性を測定したところ、表面の著しい白化とガラスクロスの露出が認められた。

【0070】

【表1】

	組成 (重量部)			硬化条件		注2) 耐トリクロロエチレン性
	AまたはB	硬化性化合物	注1) 触媒、開始剤	温度 (℃)	時間 (hr)	
実施例1	80 (A)	20 (オルトジアリルフタレート)	3 (a)	200	2	○
実施例2	60 (B)	40 (トリメチロールプロパン トリメタクリレート)	5 (a)	200	2	○
実施例3	85 (A)	15 (パラジビニルベンゼン)	3 (a)	200	2	○
実施例4	30 (A)	70 (不飽和ポリエステル)	3 (b)	200	1	○
実施例5	80 (B)	20 (ケルイミド 601)	3 (a)	200	2	○
実施例6	50 (A)	50 (4, 4'-ジフェニルメタン ジイソシアネート)	0.1 (c) 3 (a)	200	1	○
比較例1	— (50)	20 (オルトジアリルフタレート)	3 (a)	200	2	×

注1) a: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3
b: t-ブチルパーオキシベンゾエート

c: ジブチル錫ラウレート

注2) ○: 外観は良好であった。
×: 膨潤、反りが認められた。

【0071】

20【表2】

	組成 (重量部)			基材	
	AまたはB	硬化性化合物	注1) 触媒、開始剤	種類	重量%
実施例7	A (85)	15 (パラジビニルベンゼン)	3 (a)	Eガラスクロス	35
実施例8	B (60)	40 (オルトジアリルフタレート プレポリマー)	5 (a)	Eガラスクロス	45
実施例9	A (60)	40 (パラジアリルアクリレート)	5 (a)	Dガラスクロス	50
実施例10	A (60)	40 (BT2100)	0.1 (d)、4 (e)	Eガラスクロス	35
実施例11	B (30)	70 (BT2170)	0.1 (d)、2 (E)	Eガラスクロス	45
実施例12	A (70)	30 (トリメチロールプロパン トリアクリレート)	4 (e)	Dガラスクロス	50
比較例2	— (85)	15 (パラジビニルベンゼン)	3 (a)	Eガラスクロス	35
比較例3	— (60)	40 (BT2100)	0.1 (d)、4 (e)	Eガラスクロス	35

注1) a: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3

d: オクチル酸亜鉛

e: ジクミルパーオキサイド

【0072】

【表3】

	硬化時間		注1) 耐トリクロロエチレン性	誘電率	誘電正接	注1) ハンダ 耐熱性	銅箔引き剥し強さ (kg/cm)
	温度 (℃)	時間 (hr)					
実施例7	200	0.5	○	2.8	0.002	○	1.6
実施例8	200	0.5	○	3.0	0.003	○	1.6
実施例9	200	0.5	○	2.8	0.003	○	1.6
実施例10	180	2	○	3.2	0.004	○	1.9
実施例11	180	2	○	3.5	0.005	○	2.0
実施例12	180	0.5	○	2.9	0.004	○	1.8
比較例2	200	0.5	×	2.8	0.003	×	1.4
比較例3	180	2	×	3.3	0.005	×	1.7

注1) ○：外観は良好であった。

×：表面が白化し、ガラスクロスが露出が認められた。

【0073】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、溶媒成膜性が良好であり、表面のべたつき等がない取扱性に優れたフィルムや硬化性複合材料が得られる。本発明の硬化性樹脂組成物を用いて得られる積層体、積層板、金属張り積層板は、良好な耐薬品性と優れた誘電特性を兼ね備えた材料である。

【0074】この他、耐熱性、金属との接着性、寸法安定性、あるいは熱放散性等の諸物性においてバランスのとれた特性を示す。従って本発明の材料は、電気産業、*

* 電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等として用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、セミリジット基板、金属ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。

【0075】また本発明の材料は、その耐熱耐吸湿絶縁性の故に線間100μm以下的高密度回路基板、相间絶縁層の厚み200μm以下の多層回路基板、実装用回路基板用の接着剤として良好に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

C08K 5/09
5/29
5/3415

C08L 67/06
71/12

101/00

識別記号

MSJ
LQM
LQP
LTA

庁内整理番号

7242-4J
7242-4J
7242-4J
8933-4J
9167-4J
9167-4J
7242-4J

F I

技術表示箇所